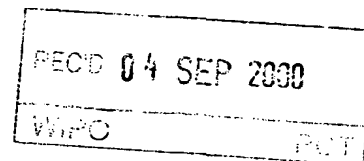
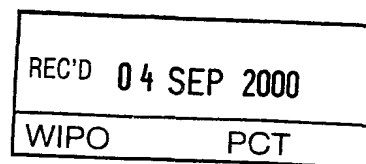


EP00/5523



#7

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**



Aktenzeichen: 199 27 523.8

Anmeldetag: 16. Juni 1999

Anmelder/Inhaber: Dr. Wolfgang L i n d n e r, Dormagen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Trennung von polyolefinischen
Kunststoffgemischen

IPC: C 08 J 3/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 31. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BOEHMERT & BOEHMERT

ANWALTSSOZIOZETÄT

Boehmert & Boehmert - P.O.B. 43 02 54 - D-80732 München

Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstr. 12
80297 München

DR.-ING. KARL BOEHMERT, PA (1899-1973)
DIPLO.-ING. ALBERT BOEHMERT, PA (1902-1993)
WILHELM J. H. STAHLBERG, RA, Bremen
DR.-ING. WALTER HOORMANN, PA*, Bremen
DIPLO.-PHYS. DR. HEINZ GODDAR, PA*, München
DR.-ING. ROLAND LIESEGANG, PA*, München
WOLF-DIETER KUNTZE, RA, Bremen, Alicante
DIPLO.-PHYS. ROBERT MÖNZHUBER, PA (1933-1992)
DR. LUDWIG KOUKER, RA, Bremen
DR. (CHEM.) ANDREAS WINKLER, PA*, Bremen
MICHAELA HUTH-DIERIG, RA, München
DIPLO.-PHYS. DR. MARION TÖNHARDT, PA*, Düsseldorf
DR. ANDREAS EBERT-WEIDENFELLER, RA, Bremen
DIPLO.-ING. EVA LIESEGANG, PA*, München

PROF. DR. WILHELM NORDEMANN, RA, Brandenburg
DR. AXEL NORDEMANN, RA, Berlin
DR. JAN BERND NORDEMANN, LL.M., RA, Berlin
DIPLO.-PHYS. EDUARD BAUMANN, PA*, Höhenkirchen
DR.-ING. GERALD KLÖPSCH, PA*, Düsseldorf
DIPLO.-ING. HANS W. GROENING, PA*, München
DIPLO.-ING. SIEGFRIED SCHIRMER, PA*, Bielefeld
DR. ANKE SCHIERHOLZ, RA, Potsdam
DIPLO.-ING. DR. JAN TÖNNIES, PA, RA, Kiel
DIPLO.-PHYS. CHRISTIAN BIEHL, PA*, Kiel
DIPLO.-PHYS. DR. DOROTHEE WEBER-BRULS, PA*, Frankfurt
DR.-ING. MATTHIAS PHILIPP, PA*, Bremen
DIPLO.-PHYS. DR. STEFAN SCHOHE, PA*, München
MARTIN WIRTZ, RA, Bremen
DR. DETMAR SCHÄFER, RA, Bremen
DIPLO.-CHEM. DR. ROLAND WEIS, PA, Düsseldorf
DIPLO.-PHYS. DR.-ING. UWE MANASSE, PA, Bremen
DR. CHRISTIAN CZYCHOWSKI, RA, Berlin
DR. CARL-RICHARD HAARMANN, RA, München
DIPLO.-BIOL. DR. ARMIN K. BOHMANN, PA, München
DIPLO.-PHYS. DR. THOMAS L. BITTNER, PA, Berlin

PA - Patentanwalt/Patent Attorney
RA - Rechtsanwalt/Lawyer at Law
* - European Patent Attorney
Alle zugelassen zur Vertretung vor dem Europäischen Markenamt, Alicante
Professional Representation at the Community Trademark Office, Alicante

In Zusammenarbeit mit/in cooperation with
DIPLO.-CHEM. DR. HANS ULRICH MAY, PA*, München

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben
Your letter of

Unser Zeichen
Our ref.

München,

Neuanmeldung

L1479

16. Juni 1999

Dr. Wolfgang Lindner
Duererstr. 15
41539 Dormagen

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem
der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, dadurch gekennzeichnet, daß der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung über wenigstens eine Fällungsstufe geführt wird, die mehrere Abkühlstufen umfaßt, wobei die Lösung in einer ersten Abkühlstufe auf eine Transporttemperatur abgekühlt wird,

- 21.57 -

bei der kein Polymer ausfällt, und in einer nachgeschalteten Abkühlstufe unter Schereinwirkung auf eine Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der die Lösung in den Polymertyp und das Lösungsmittel mit darin enthaltenen Reststoffen zerlegt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur und das Verhältnis des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt werden, daß in der Lösung mehrere Polymertypen gelöst werden, und

die Lösung über mehrere Fällstufen geführt wird, die jeweils eine Fälltemperatur haben, bei der jeweils einer der Polymertypen ausfällt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Fällstufen der Anzahl der gelösten Polymertypen entspricht.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in einer ersten Fällstufe auf eine erste Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der im wesentlichen nur ein erster Polymertyp ausfällt, dieser erste Polymertyp aus der Lösung getrennt wird, und die verbleibende Lösung in einer zweiten und gegebenenfalls einer dritten Fällstufe auf eine zweite bzw. eine dritte, niedrigere Fälltemperatur abgekühlt wird, bei der wenigstens ein zweiter bzw. ein dritter Polymertyp ausfällt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 5 dadurch gekennzeichnet, daß die letzte Abkühlstufe einer jeden Fällstufe, bei der ein Polymertyp aus einer Lösung mit mehreren Polymertypen herausgetrennt werden soll, aus einem Fällkessel mit Brüdenverdampfung zur genauen Fälltemperaturregelung besteht.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens zwei flüssige Phasen bilden, die jeweils wenigstens einen Polymertyp in erhöhter Konzentration enthalten, und die beiden Phasen getrennt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß aus wenigstens einer der beiden getrennten Phasen der Polymertyp, der darin in erhöhter Konzentration enthalten ist, unter Scherung ausgefällt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung und Trennung der wenigstens zwei flüssigen Phasen erfolgt, bevor oder nachdem wenigstens ein Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung so eingestellt wird, daß sich wenigstens eine obere und eine untere flüssige Phase bilden, wobei die obere Phase eine erhöhte Polypropylenkonzentration und die untere Phase eine erhöhte Polyethylenkonzentration aufweist, und die obere und die untere flüssige Phase getrennt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen der oberen Phase unter Scherung aus der Lösung gefällt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Phase eine erhöhte Konzentration an LDPE und HDPE aufweist, und in einer ersten Fällstufe das HDPE der unteren Phase bei einer ersten Fälltemperatur unter Scherung ausgefällt wird, das HDPE aus der Lösung filtriert wird, und anschließend in einer zweiten Fällstufe das LDPE der unteren Phase bei einer zweiten Fälltemperatur, die niedriger ist als die erste Fälltemperatur, unter Scherung ausgefällt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7-12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymertypen in den flüssigen Phasen unter Ausnutzung einer Mischungslücke in einer Trennflasche oder einem Koaleszenzabscheider getrennt werden.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung vor der Scherfällung in einer Fest-Flüssig-Trennstufe weitgehend von Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen, ungelösten Kunststoffen und der gleichen gereinigt wird.

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Polymertypen, die aus der Lösung gefällt wurden, als Polymerblend mittels Fest-Flüssig-Trennung in wenigstens einer Waschstufe nachgereinigt werden und mittels nachgeschalteter Entgasungssextrusion oder Flashverdampfung mit nachgeschalteter Entgasungssextrusion zurückgewonnen werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der Lösung gelöste niedermolekulare Polymerbruchstücke und Wachse mittels Destillation des Lösungsmittels zurückgewonnen werden, das nach der letzten Fällstufe in die Lösungsmittelaufbereitungsanlage gegeben wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel vor der Destillation von unlöslichen Stoffen mechanisch gereinigt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15-17, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Fremdpolymeren verunreinigtes Polymerblend in frischem Lösungsmittel gelöst und bei der Fälltemperatur des Fremdpolymers unter Scherung gefällt wird, bevor es zurückgewonnen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15-18, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Nachreinigung die einzelnen Polymerblends nochmals gelöst und durch herkömmliche Fällung mit einem organischen Fällmittel als Pulver mit einem gewünschten Kornspektrum eingestellt werden.
20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Lösungsmittel verwendet wird.
21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Testbenzin, Hexan, Dekalin oder Xylol verwendet wird.

22. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösetemperatur für das Lösungsmittel-Kunststoffgemisch größer als 100°C ist, insbesondere bei etwa 120-180°C liegt.
23. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fälltemperatur etwa 110-130°C beträgt und die zweite niedrigere Fälltemperatur etwa 75-100°C beträgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 3-22, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Fälltemperatur zwischen 85-130°C, eine zweite, niedrigere Fälltemperatur im Bereich 70-105°C und eine dritte Fälltemperatur zwischen 50 und 80°C liegt, wobei die Fällstufen so eingestellt werden, daß der Abstand zwischen den jeweiligen Fälltemperaturbereichen mindestens 2°C, bevorzugt 5°C beträgt.
25. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Scherspalt einer Fäll-Schereinrichtung, die in einem Fällkessel angeordnet ist, geleitet wird.
26. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Scherfällung die Lösung in einen Fällkessel mit einer MIG-Rührvorrichtung eingeleitet wird, welche Rührerarme mit einem ausreichenden Schergefälle aufweist, um ein faseriges Produkt zu erzeugen.
27. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Scherfällung eine ausreichende, abgekühlte Lösungs- oder Suspensionsmenge aus einem Fällkessel in eine externe Schervorrichtung mit diskontinuierlich oder kontinuierlich verstellbarem Scherspalt und verstellbarer Umfangsgeschwindigkeit geführt wird.
28. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff eine Mischung oder Kombination oder ein Verbund von gebrauchten Kunststoffen mit anderen Kunststoffen verwendet wird.

29. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsstoff zunächst mit einem Vor-Lösungsmittel in Verbindung gebracht, bei einer erhöhten Temperatur und Umgebungsdruck gelöst und von unlöslichen Bestandteilen gereinigt wird, und daß anschließend das Lösungsmittel ausgetauscht wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der gelöste Ausgangsstoff durch Filtration oder Zentrifugieren gereinigt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß der gereinigte Ausgangsstoff zu mehr als 99% aus dem Lösungsmittel und den polyolefinen Kunststoffen PP, HDPE und LDPE besteht.
32. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Scherfällen in Polymeren lösliche oder mit diesen gut mischbare Zuschlagstoffe in die Lösung zugegeben werden.
33. Produkt, das aus einem Polymertyp hergestellt ist, der mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche gewonnen wurde.
34. Produkt nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymertyp eine Reinheit $\geq 90\%$, vorzugsweise $>95\%$ aufweist und die in diesem Polymertyp nicht oder schlecht löslichen Fremdpolymere einen Gehalt von weniger als 3%, vorzugsweise weniger als 1% aufweisen.
35. Polypropylen-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche gewonnen wurde, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsstoff ein Kunststoffgemisch aus PET, PS, PP, LDPE und HDPE aus gebrauchten Verpackungen ist, mit mehr als 90 Gew.-% PP, vorzugsweise mehr als 95 Gew.-% PP, weniger als 0,5% PET und PS, vorzugsweise einem nicht nachweisbaren PET- bzw. PS-Gehalt, 10 Gew.-% PE, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% PE, wovon der größere Anteil LDPE ist.

36. Polypropylen-Blend nach Anspruch 35, gekennzeichnet durch die folgenden mechanischen Eigenschaften:

- Streckspannung ≥ 30 Mpa;
- Streckdehnung $\geq 8\%$;
- E-Modul ≥ 4 MPa; und
- Schlagzähligkeit nach Charpy ≥ 4 Mpa.

37. PE-Blend bestehend aus LDPE und HDPE, das mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche hergestellt ist, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus mindestens 97 Gew.-% PE, davon mindestens 10 Gew.-% HDPE und mindestens 10 Gew.-% LDPE aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland, maximal 3 Gew.-% PP und etwa 0 Gew.-% PS und PET.

38. HDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche aus Mischkunststoffen des Dualen Systems Deutschland hergestellt ist, gekennzeichnet durch einen HDPE-Gehalt ≥ 95 Gew.-% und einen PP-Gehalt ≤ 3 Gew.-%, einen LDPE-Gehalt ≥ 5 Gew.-% und einen PET- sowie einen PS-Gehalt von etwa 0 Gew.-%.

39. LDPE-Blend, das mit dem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche aus Mischkunststoffen des Dualen Systems hergestellt ist, gekennzeichnet durch einen LDPE-Gehalt ≥ 95 Gew.-%, einen PP-Gehalt ≤ 3 Gew.-%, einen HDPE-Gehalt ≥ 5 Gew.-% und einen PET sowie einen PS-Gehalt von etwa 0 Gew.-%.

40. LDPE-, HDPE- oder PP-Blend nach einem der Ansprüche 34-38, gekennzeichnet durch maximal 5 Gew.-% der entsprechenden Nebenpolyolefin-Komponenten sowie eine zudosierte und ausgefällte vierte Polymerkomponente mit maximal 20 Gew.-%.

BOEHMERT & BOEHMERT

ANWALTSSOZietät

Boehmert & Boehmert - P.O.B. 43 02 54 - D-80732 München

Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstr. 12
80297 München

DR.-ING. KARL BOEHMERT, PA (1899-1973)
DIPLO.-ING. ALBERT BOEHMERT, PA (1902-1993)
WILHELM J. H. STAHLBERG, RA, Bremen
DR.-ING. WALTER HOORMANN, PA*, Bremen
DIPLO.-PHYS. DR. HEINZ GODDAR, PA*, München
DR.-ING. ROLAND LIESEGANG, PA*, München
WOLF-DIETER KUNTZE, RA, Bremen, Alicante
DIPLO.-PHYS. ROBERT MÜNZHUBER, PA (1933-1992)
DR. LUDWIG KOUKER, RA, Bremen
DR. (CHEM.) ANDREAS WINKLER, PA*, Bremen
MICHAELA HUTH-DIERIG, RA, München
DIPLO.-PHYS. DR. MARION TÖNHARDT, PA*, Düsseldorf
DR. ANDREAS EBERT-WEIDENFELLER, RA, Bremen
DIPLO.-ING. EVA LIESEGANG, PA*, München

PROF. DR. WILHELM NORDEMANN, RA, Brandenburg
DR. AXEL NORDEMANN, RA, Berlin
DR. JAN BERND NORDEMANN, LL.M., RA, Berlin
DIPLO.-PHYS. EDUARD BAUMANN, PA*, Höhenkirchen
DR.-ING. GERALD KLÖPSCH, PA*, Düsseldorf
DIPLO.-ING. HANS W. GROENING, PA*, München
DIPLO.-ING. SIEGFRIED SCHIRMER, PA*, Bielefeld
DR. ANKE SCHIERHOLZ, RA, Potsdam
DIPLO.-ING. DR. JAN TÖNNIES, PA, RA, Kiel
DIPLO.-PHYS. CHRISTIAN BIEHL, PA*, Kiel
DIPLO.-PHYS. DR. DOROTHÉE WEBER-BRÜLS, PA*, Frankfurt
DR.-ING. MATTHIAS PHILIPP, PA*, Bremen
DIPLO.-PHYS. DR. STEFAN SCHOHE, PA*, München
MARTIN WIRTZ, RA, Bremen
DR. DETMAR SCHÄFER, RA, Bremen
DIPLO.-CHEM. DR. ROLAND WEIB, PA, Düsseldorf
DIPLO.-PHYS. DR.-ING. UWE MANASSE, PA, Bremen
DR. CHRISTIAN CZYCHOWSKI, RA, Berlin
DR. CARL-RICHARD HAARMANN, RA, München
DIPLO.-BIOL. DR. ARMIN K. BOHMANN, PA, München
DIPLO.-PHYS. DR. THOMAS L. BITTNER, PA, Berlin

PA - Patentanwalt/ Patent Attorney
RA - Rechtsanwalt/ Attorney at Law
* - European Patent Attorney
Alle zugelassen zur Vertretung vor dem Europäischen Markenamt, Alicante
Professional Representatives at the Community Trademark Office, Alicante

in Zusammenarbeit mit/ in cooperation with
DIPLO.-CHEM. DR. HANS ULRICH MAY, PA*, München

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben
Your letter of

Unser Zeichen
Our ref.

München,

Neuanmeldung

L1479

16. Juni 1999

Dr. Wolfgang Lindner
Duererstr. 15
41539 Dormagen

5

Verfahren zur Trennung von polyolefinischen Kunststoffgemischen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen nach dem Oberbegriff von Anspruch 1. Die Erfindung eignet sich insbesondere zur Trennung von Mischkunststoffen aus dem Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt), also von Kunststoffabfallgemischen.

In dem US Patent 5,198,471 wird ein Verfahren zur Trennung von Polymeren aus einem physikalischen Gemenge fester, unterschiedlicher Kunststoffe beschrieben. Dabei wird das Gemenge in einem Lösungsmittel bei einer ersten niedrigen Temperatur in einem Lösungskessel suspendiert, bei der ein erster Kunststofftyp in Lösung geht und die weiteren Kunststofftypen

- 21.57 -

Franz-Joseph-Straße 38 - D-80801 München - P.O.B. 43 02 54 - D-80732 München - Telefon +49-89-3840720 - Telefax +49-89-347010

MÜNCHEN - BREMEN - BERLIN - FRANKFURT - DÜSSELDORF - POTSDAM - BRANDENBURG - HÖHENKIRCHEN - KIEL - BIELEFELD - ALICANTE

<http://www.boehmert.de>

e-mail: postmaster@boehmert.de

weiterhin fest bleiben. Nach einer gewissen Lösezeit wird die erhaltene Lösung aus dem Kessel abgezogen. Es wird frisches Lösungsmittel zugegeben, das eine Temperatur hat, bei der der nächste Kunststofftyp des Gemenges gelöst wird. Diese Lösungsschritte werden so weiter fortgeführt, bis alle Kunststoffarten in Lösung übergegangen sind. Die Kunststofftypen werden
5 anschließend aus den jeweiligen, abgetrennten Lösungen über die industriell übliche Flash-Verdampfungstechnik zurückgewonnen. Die Lösungszeit beträgt bei diesem Verfahren für jeden Lösezyklus jeweils mindestens eine Stunde, wobei über die Aufheizzeiten und die Lösungsabsaugzeiten in diesem Patent keine Angaben gemacht sind. Diese Zeiten liegen jedoch erfahrungsgemäß pro Lösungszyklus mindestens in der gleichen Größenordnung.

Das bedeutet, daß bei einer industriellen Umsetzung dieses Verfahrens die Durchsatzleistung eines Trennkessels für den Fall, daß das Kunststoffgemenge 3 Kunststofftypen enthält, nur 1/3 desjenigen Kessels ist, bei dem das Kunststoffgemenge sofort zu 100% in Lösung gebracht wird.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß es pro Kunststoffkomponente einen
15 großen Zwischenlagertank benötigt, damit die Kunststoffaufbereitung am Ende des Prozesses kontinuierlich ablaufen kann.

Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Austragen der verschiedenen Lösungen aus dem Lösungsreaktor (Kessel) immer eine relativ hohe Restlösungsmenge zurückbleibt, die um so größer ist, je kleiner das zugeführte Kunststoffgemenge (zur Verkürzung der Lösezeit) gemahlen worden ist. Diese Restlösung enthält gelösten Kunststoff der zuvor gelösten Kunststofftypen und verunreinigt so die folgenden Kunststofflösungen und damit Kunststoffarten. Um diesen Nachteil zu vermeiden, muß das verbleibende Restgemenge mit frischen Lösungsmittel gewaschen werden, was den Nachteil hat, daß es zusätzlichen Zeitaufwand verursacht und eine zusätzliche Lösungsmittelaufbereitung notwendig macht.

25 Zusätzlich hat dieses Verfahren den Nachteil, daß beim Lösungsaustrag der ersten Lösungen zusammen mit der Lösung immer auch feinkörnige, feste Kunststoffteilchen der noch nicht gelösten Kunststofftypen ausgetragen werden, die bei einer Flash-Verdampfung in der Aufbe-

5 reitungsstufe unweigerlich im neu gewonnenen Kunststoff als Verunreinigung auftauchen, wenn nicht vor der Weiterverarbeitung eine Lösungsfiltration zwischengeschaltet wird. Um hier keine zusätzliche Verunreinigung zu erhalten, müßte man in einer industriellen Anlage pro Kunststofftyp des Gemenges, also pro Lösungstyp, eine separate Filtration einrichten. Die gewonnenen Feststoffe müßten mit Lösemittel als Suspension wieder in den Lösekessel zurückgeführt werden.

Es wird deutlich, daß das die industrielle Umsetzung des Verfahrens des US Patents 5,198,471 wegen der hierfür notwendigen Investitionen sehr teuer sein wird, und aus diesem Grunde ist bisher in der Praxis noch keine Umsetzung einer industriellen Anlage erfolgt.

15 Die EP 0 790 277 A1 beschreibt ein Verfahren zum Sortieren von Polymeren, bei dem das Kunststoffgemenge nacheinander in verschiedenen Lösungsmitteln, und zwar Toluol, THF, Xylol und Ethylbenzol, bei Raumtemperatur bzw. bei 135°C suspendiert wird, um die Kunststofftypen PS, PVC und Polyolefine in Lösung zu bringen und einzeln wiederzugewinnen. Dabei wird der Kunststoff aus der Lösung über Fällung mit Methanol gewonnen. Um die einzelnen Polyolefinkomponenten wiederzugewinnen, wurde das Gemenge beim Lösen in Xylol nicht bei der einzelnen Temperatur von 135 °C behandelt, sondern bei den Temperaturen 75°C (LDPE-Lösetemperatur), 105°C (Rest-LDPE und HDPE) und 118°C (PP-Lösungstemperatur). Dieses Verfahren hat neben den bereits oben erläuterten Nachteilen der US-A-5,198,471 noch den Nachteil der unterschiedlichen Lösungsmittel innerhalb derselben Anlage, die sich in Teilen vermischen und daher bei der industriellen Realisierung des Verfahrens eine aufwendige Lösungsmittelaufbereitung notwendig machen.

Bei allen der beschriebenen Verfahren des Standes der Technik wird sich bei Verwendung eines polyolefinsichen Gemenges aus LDPE, HDPE und PP als Ausgangsstoff aufgrund der verschiedenen Verschmutzungsquellen immer ein LDPE oder HDPE-Blend ergeben, bei dem 25 der PP-Gehalt > 5% ist, bzw. ein PP-Blend mit einem HDPE-Gehalt > 5%.

In vielen Anwendungsfällen ist jedoch ein Polypropylenanteil ≥ 5 Gew.-% in HDPE schädlich, weil Polypropylen in Polyethylen nicht löslich ist und bei steigendem Polypropylenanteil

deshalb dies Polymerblend versprödet, d.h. die Kerbschlagzähigkeit stark absinkt und die Schweißnahtfestigkeit verloren geht sowie die Spannungsrißkorrosionsanfälligkeit zunimmt.

In der deutschen Patentanmeldung 198 06 355.5 wird ein thermisches Trennverfahren für vermischte Polymere beschrieben, in dem durch Temperaturerhöhung zwei flüssige Phasen erzeugt werden, in denen eine reicher an Lösungsmittel und die zweite reicher an Polymeren ist. Insbesondere wird in einer ersten Phasentrennstufe eine polyethylenreiche Phase gebildet, und in einer zweiten Phasentrennstufe wird diese in eine LDPE-reiche Phase und eine HDPE-reiche Phase getrennt.

Nach dieser Phasenbildung, besteht die Aufgabe der Phasentrennung darin, die Tröpfchen der beiden Phasen in „geschlossenen“ Phasen zu vereinigen. Diese Phasentrennung ist in der Praxis nur schwer realisierbar.

Anschließend müssen bei diesem Verfahren noch die Polymere aus der jeweiligen Lösung gewonnen werden. Die Wiedergewinnung der Polymere aus den Lösungen ist in der Patentanmeldung 198 06 355.5 nicht beschrieben.

Bei dem aus der US-A-5,198,471 bekannten Trennverfahren mittels Flash-Verdampfung und anschließender Vakuumextrusion ergibt sich der Nachteil, daß die in dem Kunststoffabfallgemisch vorhandenen unterschiedlichen Zusätze, wie Wachse, Antistatika und Stabilisatoren, in unbekannter Menge in den gewonnenen Polymeren zurückbleiben. Gewinnt man das Polymer durch Absenken der Temperatur und Fällung/Kristallisation aus der Lösung, bleiben in der Regel bei richtiger Wahl der Fällungstemperatur der überwiegende Anteil der Wachse, Polymerkettenbruchstücke und Zusätze in der Lösung; ein restlicher Teil fällt jedoch in unbekannter Menge mit dem Polymer aus.

Ferner entsteht bei einfacher Temperaturabsenkung ein wesentliches Qualitätsproblem dadurch, daß das Polymer in feinsten Pulverform ausfällt, so daß nach der anschließenden Filtrierung der Filterkuchen ca. 50% bis 60% Restfeuchte enthält.

In dieser hohen Restfeuchte sind wieder in proportionalen Anteilen die oben beschriebenen unerwünschten Zuschlagstoffe enthalten, welche die Qualität des Polymerblends beeinträchtigen. Bei einem Polymergemisch, das aus Kunststoffabfällen gewonnen wird, ergibt sich zudem das Problem, daß sich vercrackte Farbstoffe von Verpackungen in den beteiligten Polymerphasen anreichern können. Im Falle einer polyolefinischen Mischung sammeln sich diese in der ersten Phasentrennstufe in der polyethylenreichen Phase, während die Polypropylenphase relativ rein bleibt; in der zweiten Stufe – bei der Trennung von LDPE und HDPE – konzentrieren sie sich in der HDPE-reichen Phase.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die oben beschriebenen Nachteile bei der Gewinnung von Polymeren aus einem mehrsortigen Kunststoffgemenge vermeidet. Ziel ist - die Gewinnung von Polymerblends mit einer Reinheit größer 95%, vorzugsweise größer 97%, bei Ausgangsmaterialien, welche Gemische aus Kunststofftypen enthalten, die nicht miteinander verträglich sind (z.B. PP und HDPE);

- die Gewinnung von Polymerblends mit möglichst geringem Wachs- und Additivgehalt, welche aus den verwendeten Ausgangsmaterialien herrühren;
- die Gewinnung von Polymerblends mit hoher Reproduzierbarkeit der Anteile der Kunststofftypen zur Sicherstellung konstanter technologischer Eigenschaften; und
- eine möglichst einfache Technologie mit hoher Ausbeute.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindung schlägt ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen vor, bei dem als Ausgangsstoff eine polyolefine Kunststofffraktion oder eine andere Kunststoffmischung verwendet wird. Der Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht, und die Temperatur der Lösung sowie vorzugsweise auch das Verhältnis aus Lösungsmittel und Kunststoffmenge werden so eingestellt, daß sich wenigstens ein Polymertyp, vorzugsweise möglichst viele der Polymertypen, des Kunststoffgemenges lösen und die Lösung insgesamt eine für die anschließende Fest-Flüssig-Trennung ausreichend niedrige Viskosität hat. Der

wenigstens eine gelöste Polymertyp wird anschließend aus der Lösung unter Scherung ausgefällt, um den Polymertyp von sämtlichen anderen Bestandteilen der Lösung, einschließlich der weiteren darin enthaltenen Polymertypen zu trennen.

Zur Trennung der jeweiligen Polymertypen durchläuft die Lösung jeweils ein- oder mehrstufige Fällungsstufen. Jede Fällungsstufe kann mehrere Abkühlstufen umfassen, um die Lösung zunächst auf eine Transporttemperatur abzukühlen, bei der kein Polymer ausfällt, und um die Lösung anschließend in der nachfolgenden bzw. letzten Abkühlstufe auf eine Fälltemperatur abzukühlen, bei der jeweils ein bestimmter Polymertyp unter Scherung ausgefällt wird.

Vorzugsweise wird die Lösung über so viele Fällungsstufen geführt, wie sie gelöste Polymertypen enthält, wobei in jeder Fällungsstufe die Lösung in jeweils einen Polymertyp sowie das Lösungsmittel mit den gelösten verbleibenden Polymertypen, Polymerbruchstücken, Wachsen, Additiven, Farbstoffen und Restunlöslichkeiten zerlegt wird. Der ausgefällte Polymertyp wird aus der Suspension getrennt, die ihrerseits der nächsten Fällungsstufe zugeführt wird und so weiter, bis alle gesuchten Polymertypen ausgefällt sind.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können eine oder mehrere der Scher-Fällungsstufen des Gesamtprozesses durch eine Trennstufe für einen oder mehrere der zu trennenden Polymertypen ersetzt werden, in der eine Trennung des betreffenden Polymertyps in der flüssigen Phase unter Ausnutzung einer Mischungslücke durchgeführt wird. Dabei werden ähnlich wie in dem oben erläuterten Verfahren der Patentanmeldung 198 06 355.5 z.B. zwei flüssige Phasen gebildet, die jeweils eine erhöhte Konzentration verschiedener Polymertypen enthalten, und diese flüssigen Phasen werden in einer Trennflasche oder einem Koaleszenzabscheider getrennt, wobei erfindungsgemäß die dabei entstehende, abgetrennte flüssige Polymerblendlösung in einer zusätzlichen Fällungsstufe über Scherfällung oder Scherkristallisation aufbereitet werden kann.

Diese alternative Ausführungsform, bei der eine Fällungsstufe für einen bestimmten Polymertyp durch eine Trennstufe unter Bildung von mehreren flüssigen Phasen ersetzt wird, kann aus prozeßtechnischer Sicht günstig sein, wie unten noch genauer erläutert ist.

Obwohl die Fällung von Polymeren aus Lösung unter Schereinwirkung aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt ist, um fasrige Strukturen herzustellen (siehe z.B. die DE-A-196 18 330), wurde dieses Verfahren doch noch nie zur Trennung von mehreren Polymertypen aus einem Kunststoffgemisch und insbesondere aus einem Kunststoffabfallgemisch eingesetzt. Bei der Erfindung hat sich jedoch überraschend gezeigt, daß die Trennung von Polymeren mittels Scherfällung eine Faserstruktur mit einer sehr geringen Restfeuchte und einer großen Reinheit ergibt, die den Produkten überlegen ist, welche mit den herkömmlichen Verfahren erhalten werden.

Vorzugsweise wird die Lösung vor der Trennung der gelösten Polymertypen in einer ein- oder mehrstufigen mechanischen Fest-Flüssig-Trenneinrichtung weitgehend von anorganischen Verschmutzungen, Zuschlagstoffen, Farbstoffen, ungelösten Kunststoffen und dergleichen gereinigt. Nach der Trennung der verschiedenen Polymertypen werden die einzelnen Polymertypen als Polymerblend mittels einer Fest-Flüssig-Trenntechnik in entsprechenden Waschstufen nachgereinigt und z.B. durch nachgeschaltete Entgasungsextrusion oder Vakuumtrocknung mit nachgeschalteter Extrusion zurückgewonnen. Die im Lösungsmittel gelösten niedermolekularen Polymerbruchstücke und Wachse werden mittels Destillation aus der Lösung in einem separaten Lösungsmittel-Aufbereitungskreislauf zurückgewonnen und können bei entsprechender Aufbereitung als Wachse abgesetzt werden.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüche angegeben.

Die Erfindung ist im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsformen mit Bezug auf die Zeichnung näher erläutert. In den Figuren zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 eine vergrößerte Darstellung einer möglichen Ausführungsart eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;

Fig. 3 eine alternative Ausführungsform eines Scherkopfes, der in der in Fig. 1 gezeigten Anlage verwendet werden kann;

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer anderen Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 5 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens; und

Fig. 6 ein Ablaufdiagramm zur Erläuterung einer modifizierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden in bezug auf die Aufbereitung von Mischkunststoffen des Dualen System Deutschland beschrieben, insbesondere in bezug auf die die Trennung der polyolefinen Anteile der Mischkunststoffraktion. Die Erfindung ist jedoch in entsprechender Weise auf alle anderen Arten von Kunststoffmischungen anwendbar.

10 Der polyolefinische Anteil der Mischkunststoffraktion des Dualen System Deutschland (Der grüne Punkt) besteht insgesamt aus etwa 20 bis 30% Polypropylen und etwa 35 bis 55% LDPE und HDPE aus Verpackungen in wechselnden Mengenanteilen. Bei den bisher erfaßten Mengen wurden dabei HDPE-Anteile zwischen 15 und 35 Gew.-% und LDPE-Anteile zwischen 10 und 35 Gew.-% ermittelt.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, dessen Ablauf schematisch in Fig. 5 wiedergegeben ist, wird als Ausgangsstoff eine Mischung aus PP, LDPE, LLDPE und HDPE verwendet, siehe Schritt 10.

Dieser Ausgangsstoff wird mit einem Lösungsmittel, wie Testbenzin oder N-Hexan, in Verbindung gebracht und bei erhöhten Temperaturen, z.B. etwa 140°C, vollständig gelöst, siehe

20 Schritt 12. Anstelle von Testbenzin oder N-Hexan können als Lösungsmittel beispielsweise auch Dekalin oder Xylol verwendet werden. Ein günstiger Wert für die Einstellung der Polymerkonzentration in dem Lösungsmittel liegt bei etwa 20%. Anschließend wird die Lösung mittels Filtration, Zentrifugieren oder andere mechanische Trennungstechniken in einer oder mehreren Stufen von den unlöslichen Bestandteilen gereinigt, siehe Schritt 14. Diese unlöslichen Bestandteile sind bei den hier speziell betrachteten gebrauchten Kunststoffverkaufsverpackungen in der Regel anorganische Restverschmutzungen, ungelöste Zelluloseanteile, PVC-, PET- oder PS-Verpackungsmaterialien, Papierfasern, nicht-polyolefinische Verpack-

kungen und anorganische Füllstoffe und dergleichen. Nach diesem mechanischen Reinigungsschritt besteht die Lösung zu 99% oder mehr aus dem Lösungsmittel und den gelösten polyolefinischen Kunststoffen PP, HDPE, LDPE und LLDPE (die im folgenden zu LDPE zusammengefaßt sind).

- 5 Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 5 dargestellt ist, werden im folgenden die einzelnen Polymertypen über Kristallisation unter gleichzeitiger Schereinwirkung nacheinander aus der Lösung gefällt, um die einzelnen Polymertypen zu trennen und Wachse, Polymerkettenbruchstücke und möglichst viele Farb- und Füllstoffe in der Lösung zu halten. Hierzu wird die im Schritt 14 gereinigte Lösung nacheinander bei drei verschiedenen Fälltemperaturen, welche empirisch ermittelt werden, unter Scherung gefällt. In einer ersten Fällungsstufe, die im Schritt 16 dargestellt ist, wird die Lösung auf eine Temperatur T1 abgekühlt, und HDPE wird unter Scherung ausgefällt. In einer Fest-Flüssig-Trennstufe wird das HDPE aus der Lösung getrennt, so daß für die weiteren Verarbeitungsschritte ausgefalltes, faserförmiges HDPE einerseits und die HDPE-Restlösung andererseits getrennt vorliegen,
15 siehe Schritt 18.

Das faserförmige, ausgefallte HDPE wird im Schritt 20 in einer Entgasungsschnecke entgast, so daß sich im Schritt 22 ein Polymerblend mit einem HDPE-Gehalt von 95% und einem PP-Gehalt $\leq 3\%$ ergibt.

Die nach der Abtrennung des HDPE verbleibende Suspension wird auf eine zweite, niedrigere Fälltemperatur T2 abgekühlt, um PP unter Scherung auszufällen, siehe Schritt 24. Ähnlich wie im Schritt 18 wird dann im Schritt 26 die Lösung mit den ausgefallten PP-Fasern einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, so daß man die PP-Fasern einerseits und die Restsuspension, aus der das PP ausgefiltert wurde, andererseits erhält, siehe Schritt 26.

- Das ausgefallte PP wird wiederum in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 28, so
25 daß sich ein Polymerblend mit einem PP-Gehalt von 95% und einem HDPE-Gehalt $\leq 3\%$ ergibt, siehe Schritt 30.

Die nach der Abtrennung des PP verbleibende Suspension wird nun in einer dritten Stufe auf eine dritte, nochmals niedrigere Fälltemperatur T3 abgekühlt, um unter Scherung das LDPE auszufällen, siehe Schritt 32. Die Lösung mit dem ausgefallten LDPE wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, siehe Schritt 34, und die daraus gewonnenen LDPE-Fasern werden in einer Entgasungsschnecke entgast, siehe Schritt 36, wodurch sich ein Polymerblend ergibt, das zu etwa 95% LDPE enthält. Das zurückbleibende Lösungsmittel wird im Schritt 40 aufgearbeitet, um das Lösungsmittel von Wachsen, Zusätzen und anderen Verunreinigungen zu reinigen.

Fig. 5 stellt lediglich die Grundzüge der Erfindung dar, welche in ihrer konkreten Ausgestaltung zahlreiche Modifikationen und Verfeinerungen erfahren kann.

Bei der Fällung unter Scherung muß berücksichtigt werden, daß die Wahl des eingesetzten Lösungsmittels und der Schergeschwindigkeit die genaue Lage der Ausfälltemperaturen der einzelnen Polymertypen stark beeinflussen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Ausfälltemperaturen für die verschiedenen Polymertypen ausreichend weit auseinander liegen, damit eine eindeutige Trennung der Polymertypen sichergestellt werden kann. Im Fall der hier betrachteten polyolefinischen Kunststofffraktion aus LDPE, HDPE und PP hat sich überraschend ergeben, daß das Trennverfahren durch Kristallisation unter gleichzeitiger Scherung eine bessere Trennung der Kunststofffraktion in die einzelnen Komponenten ermöglicht als das selektive Löseverfahren der oben beschriebenen US-A-5,198,471, wie man der folgenden Tabelle leicht entnehmen kann:

Lösungsmittel	Lösetemperatur bei dem Verfahren der US 5,198,471 (°C)			Fälltemperatur bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (°C)		
	LDPE	HDPE	PP	LDPE	HDPE	PP
Testbenzin	70-75	96-103	100-113	67-70	95-100	78-86
Dekalin	80-90	115-130	130-140	50-60	90-100	70-80

Aus der obigen Tabelle wird deutlich, daß sich bei dem selektiven Löseverfahren der US-A-5,198,471 die Temperaturbereiche für das Lösen von HDPE und PP überschneiden, so daß eine selektive Lösung praktisch nicht möglich ist. Dagegen haben die Fälltemperaturbereiche für die verschiedenen Polymertypen HDPE und PP bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
5 einen Abstand von ca. 9 bis 10 °C, während die Fälltemperaturbereiche für die Polymertypen PP und LDPE für die hier betrachteten Lösungsmittel einen Abstand von etwa 8 bis 9 °C haben.

Nicht nur hat sich bei der Erfindung ergeben, daß eine vollständige Trennung der Fälltemperaturbereiche für die einzelnen Polymertypen möglich ist, wodurch erst eine wirkliche selektive Trennung der Polymertypen realisiert werden kann, sondern im Gegensatz zu dem Löseverfahren des Standes der Technik, bei dem die Lösetemperatur des PP oberhalb derjenigen des HDPE liegt, sind die Fälltemperaturen für PP bei den hier verwendeten Lösungsmitteln, Testbenzin und Dekalin, niedriger als diejenigen des HDPE. Im Gegensatz zum Stand der Technik ist somit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Kristallisation unter Scherung
15 nicht nur eine wesentlich bessere selektive Trennung der verschiedenen Polymertypen eines Kunststoffgemisches möglich, sondern diese Trennung erfolgt auch in ganz anderen Temperaturbereichen und in einer anderen Reihenfolge als beim Stand der Technik.

Bei der erfindungsgemäßen Fällung unter Scherung erhält man ein Polymerpulver, dessen Struktur faserartig ist, wobei diese Fasern eine shishkebab-artige Gestalt haben können. Durch diese Faserstruktur, die sich bei der Kristallisation einstellt, ergibt sich der weitere Vorteil, daß das abgetrennte Polymer nach der Filtration (Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 18, 26 bzw. 34) eine sehr geringe Restfeuchte hat, die sogar unterhalb von 10 Gew.-% liegen kann. Korrespondierend zu dieser niedrigen Restfeuchte ist auch der Anteil der Wachse und sonstigen Zuschlagsstoffe in dem gewonnenen Polymerpulver sehr gering, also die Reinheit
25 des gewonnen Polymerpulvers hoch, wobei der Anteil der restlichen Wachse, Zuschlagstoffe und dergleichen durch einfache Wäsche des Polymerpulvers mit reinem Lösungsmittel und Filtrierung des entstehenden Blends weiter reduziert werden können.

Nach den bisherigen Erkenntnissen beeinflussen die Menge und Art der Wachse und weiteren Zusatzstoffen in dem Kunststoffgemisch sowie die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Polymertypen die genaue Lage und das Verhältnis der einzelnen Fälltemperaturbereiche zueinander und somit die Trennschärfe bzw. die Reinheit, mit der die einzelnen Polymertypen voneinander getrennt und wiedergewonnen werden können, nur wenig. Wesentlich entscheidendere Faktoren sind die Wahl des Lösungsmittels, der Temperatursteuerung und der Schergeschwindigkeit sowie deren Verteilung.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in dem Ablaufdiagramm der Fig. 6 gezeigt.

Grundsätzlich ist es möglich, wie in Fig. 5 dargestellt, die einzelnen Polymertypen nach und nach durch die hintereinander geschalteten Fällungsstufen unter Scherung auszufällen und somit zu trennen; aus prozeßtechnischer Sicht kann es jedoch wegen der Verschmutzung der Polymere in dem Ausgangsmaterial mit verschiedenen Farbstoffen, Pigmenten und dergleichen günstiger sein, das beschriebene Verfahren zu modifizieren. Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung, die in Fig. 6 dargestellt ist, wird daher vorgeschlagen, zunächst das Polypropylen mit einem anderen Verfahren aus dem Kunststoffgemenge aus PP, HDPE und LDPE zu lösen und erst anschließend die verbleibenden beiden PE-Typen, LDPE und HDPE, über Scherfällung zu trennen. Hierzu eignet sich das in der Patentanmeldung 198 06 355.5 beschriebene Verfahren.

Der Erfinder hat nämlich erkannt, daß bei der Trennung der PP-Phase von den PE-Phasen über Löslichkeitslücken bei höherer Temperatur die Farbstoffe und Pigmente sich in der PE-Phase ansammeln, so daß eine fast reine PP-Phase entsteht. Sollen also nicht nur die einzelnen Polymer- oder Polyolefintypen mit möglichst hoher Polymerreinheit aus einer Kunststofffraktion getrennt werden, sondern auch mit einer möglichst hohen Reinheit von Farbstoffen, Pigmenten und dergleichen, dann schlägt die Erfindung in Abwandlung des in Fig. 5 dargestellten Verfahrens ein zweistufiges Trennverfahren vor.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens laufen zunächst die Schritte 10 bis 14 wie oben mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben ab. Im Schritt 42 wird die Lösung auf eine solche Temperatur eingestellt, daß sich eine Phasentrennung aufgrund einer Mischungslücke bei höher Temperatur ergibt. Dieses Verfahren ist ausführlicher in der Patentanmeldung 198 06 355.5 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Bei Verwendung z.B. des Lösungsmittels N-Hexan wird im Schritt 42 die Lösung, welche z.B. eine Polymerkonzentration von 20 Gew.-% enthalten kann, auf eine Temperatur größer als 170°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 210°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur setzt sich im oberen Teil einer dem Lösekessel nachgeschalteten Trennflasche nach etwa 40 Minuten eine polypropylenreiche Phase ab, die einfach abgezogen werden kann, siehe Schritt 44, wobei der Überdruck des Lösungsmittels Hexan die hierzu notwendige Treibkraft liefert. Die abgezogene PP-reiche Lösung oder Phase enthält neben dem Polymer ~~Polypropylen~~ noch geringe Anteile LDPE und HDPE, insgesamt etwa 4,7% bei Verwendung eines Kunststoffgemischs von etwa 51% PP, 43% LDPE und 16% HDPE als Ausgangsstoff, sowie Wachse und andere Additive (etwa 1,6% bei Verwendung des obengenannten Gemisches als Ausgangsstoff). In der unteren Phase erhält man bei demselben Kunststoffgemisch als Ausgangsstoff ein Polymerblend mit etwa 3,2% PP und 37,1% LDPE und HDPE sowie etwa 1,5% Wachse und andere Zusätze, siehe Schritt 46.

Bei dieser Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun die im Schritt 44 erhaltene polypropylenreiche Phase zunächst mechanisch mittels Zentrifugieren, Filtrieren oder dergleichen gereinigt, siehe Schritt 48, um Farbstoffe und Restunlöslichkeit zu entfernen, siehe Schritt 50. Die gereinigte polypropylenreiche Phase wird vorzugsweise nicht, wie beim Stand der Technik, über Flashverdampfung und nachgeschaltete Entgasungsextrusion zurückgewonnen, sondern gemäß der Erfindung mittels Scherfällung weiterverarbeitet, so daß die in der Lösung noch enthaltenen Polymertypen als Polymerpulver mit einer Shishkebab-Faserstruktur ausfallen.

Bei dem in Fig. 6 gezeigten Ausführungsbeispiel wird die gereinigte, PP-reiche Phase zunächst auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, um unter Scherung das restliche HDPE in

der Lösung auszufällen, siehe Schritt 52. Die so erhaltene Suspension wird im Schritt 54 mit einem Fest-Flüssig-Trennverfahren in die HDPE-Fasern (HDPE-Feuchtgut), siehe Schritt 56, und das PP-reiche Lösungsmittel, siehe Schritt 58, getrennt.

5 Die bei der Fest-Flüssig-Trennung des Schritts 54 erhaltene PP-reiche Lösung wird auf eine zweite Fälltemperatur T2 abgekühlt, bei der unter Scherung Polypropylen ausgefällt wird, siehe Schritt 60. Die dabei entstehende Suspension wird wiederum in einer Fest-Flüssig-Trennstufe in ihre Bestandteile Polypropylen und Lösungsmittel aufgeteilt, siehe Schritt 62.

Die oben beschriebenen Schritte 52 bis 62 zur Trennung von HDPE und PP durch Scherfällung bei den Fälltemperaturen T1 bzw. T2 entsprechen im wesentlichen den Schritten 16 bis 26 des in Fig. 5 dargestellten Verfahrensablaufs. Die bei der Fest-Flüssig-Trennung in den Schritten 54 bzw. 62 erhaltenen HDPE- bzw. PP-Fasern werden ebenso wie bei dem in Fig. 5 dargestellten Verfahren anschließend noch einer Entgasung in einer Entgasungsschnecke unterzogen, um dem Polymerpulver die Restfeuchte zu entziehen.

15 Auch die bei der Phasentrennung in Schritt 42 gewonnene polyethylenreiche Phase wird im wesentlichen wie schon mit Bezug auf Fig. 5 beschrieben weiterverarbeitet. Zunächst wird die polyethylenreiche Phase 46 erneut mit Lösungsmittel angereichert, um wieder einen etwa 20%-igen Polymeranteil in dem Lösungsmittel herzustellen. Zur Abtrennung von Farbstoffen, Restunlöslichkeiten und dergleichen wird die im Schritt 64 erzeugte Lösung im Schritt 66 unter Zugabe von frischem Lösungsmittel einer weiteren mechanischen Reinigung, z.B. mittels Zentrifugieren, unterzogen. Die gereinigte Lösung wird im Schritt 68 auf die erste Fälltemperatur T1 abgekühlt, und unter Scherung fällt HDPE aus. Die Suspension mit den HDPE-Fasern wird im Schritt 70 getrennt, wobei man HDPE-Fasern 72 einerseits und eine Restlösung andererseits erhält, welche im Schritt 74 auf die dritte Temperatur T3 abgekühlt wird, um unter Scherung LDPE auszufällen. Diese zuletzt beschriebenen Schritte entsprechen im
25 wesentlichen den Schritten 16 und 18 sowie 32 des mit Bezug auf Fig. 5 beschriebenen Verfahrens. Bei der Scherfällung des Schrittes 74 erhaltene LDPE-Suspension wird dann ähnlich wie in den Schritten 34 bis 40 der Fig. 5 weiterverarbeitet. Den Schritten 56 bzw. 72 aus Fig. 6 folgen Verfahrensschritte, die den Schritten 20 und 22 in Fig. 5 entsprechen, und dem Ver-

fahrensschritt 62 in Fig. 6 folgen den Schritten 26 bis 30 aus Fig. 5 entsprechende Verfahrensschritte. Oder anders gesagt, das modifizierte Verfahren, das in Fig. 6 dargestellt ist, läuft grundsätzlich wie das Verfahren der Fig. 5 ab, abgesehen davon, daß die Ausgangslösung zunächst in eine PP-reiche Phase und eine HDPE-reiche Phase aufgetrennt wird.

- 5 Neben der ausgezeichneten Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Trennen der verschiedenen Polymertypen hat sich, wie bereits erläutert, gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Restfeuchte der Polymerfasern unter 10% gehalten werden kann und nicht, wie beim Stand der Technik etwa 60 Gew.-% beträgt. Um die Produktreinheit zu erhöhen, können die gewonnen Polymerfasern (Filterkuchen) mit reinem Lösungsmittel gewaschen und wieder entfeuchtet werden; da dies ein Verfahren des Standes der Technik ist, wird es hier nicht weiter erläutert. Wegen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich verbesserten Entfeuchtung und größeren Reinheit der unter Schereinwirkung gefällten Polymere kann bei der Erfindung jedoch auf diesen zusätzlichen Waschvorgang verzichtet werden, weil insbesondere in den gewonnenen Polymerblends nur minimale Fremdpolymermengen enthalten sind.
- 15

Das abgewandelte Verfahren, das in Abbildung 6 dargestellt ist und bei dem, allgemein gesprochen, die Abtrennung wenigstens eines bestimmten Polymertyps statt durch Scherfällung durch Phasentrennung erfolgt, hat den zusätzlichen Vorteil, daß der größte Teil der Farbstoffe und anderen Verunreinigungen bei der Phasentrennung in der PE-reichen Phase bleibt, während die PP-reiche Phase weitgehend frei von solchen Verunreinigungen ist.

- Ein weiterer besonderer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Fällungskristallisation zweistufig erfolgt, wobei die Lösung zunächst auf eine möglichst niedrige, aber sichere Transporttemperatur abgekühlt wird, bei der sicher kein Polymer ausfällt und die Scherfällung dann bei einer vorgegebenen Fälltemperatur erfolgt, um mit geringerem
- 25 Energieaufwand und bei präzise einstellbaren Fälltemperaturen die Trennung der Polymertypen vorzunehmen.

Fig. 1 zeigt einen Fällungskessel, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Fig. 1 zeigt den Fällkessel 100 mit einer Rührereinrichtung 102 einer Zuführleitung 104 für Lösungsmittel und einem Scherkopf 106, der über eine Antriebswelle 108 und einen Motor 110 angetrieben wird. In dem Fällkessel 100 befindet sich eine Suspension oder Lösung 112 aus Lösungsmittel, Polymeren, gelösten Wachsen und Polymerbruchstücken sowie Reststoffen. Die Lösung wird über einen ersten Wärmetauscher 114 zugeführt, der einen Zu- und einen Ablauf für das Kühlmedium aufweist. Ein zweiter Wärmetauscher 116 dient zur Einstellung einer vorgegebenen, konstanten Temperatur im Fällkessel 100. Dieser zweite Wärmetauscher 116 ist vorzugsweise ein Brückenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung und Anschluß an ein Vakuumsystem sein.

Die Arbeitsweise des in Fig. 1 gezeigten Fällkessels ist im folgenden beispielhaft für die Trennung von PP aus einer polypropylenreichen Lösung mit Testbenzin als Lösungsmittel beschrieben. Dieselbe Anordnung kann jedoch selbstverständlich bei geeigneter Wahl der Parameter, insbesondere der Temperatur und der Schergeschwindigkeit, für die Trennung jedes Polymertyps mit jedem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.

Im vorliegenden Beispiel wird eine polypropylenreiche Lösung, die eine Temperatur größer gleich 170°C aufweist, mit Testbenzin als Lösungsmittel, über den ersten Wärmetauscher 114 geführt und in einer ersten Verfahrensstufe auf eine Temperatur abgekühlt, die etwas oberhalb der ersten Fälltemperatur liegt, als z.B. auf etwa 130°C, so daß kein Kunststoffpolymer ausfällt und den Wärmetauscher 114 verstopft. Die auf diese Temperatur abgekühlte Lösung wird über das Rohr 104 unter den Flüssigkeitspegel der Suspension 112 gefördert. Das Rohr 104 mündet bei dem Scherkopf 106, wobei zwei verschiedene Ausführungsformen des Scherkopfes in den Fig. 2 und 3 dargestellt sind.

In beiden Figuren erkennt man, daß das Rohr 104 an einem Scherspalt 120 bzw. 122 des Scherkopfes 106' bzw. 106'' mündet. Dieser Scherspalt 120 bzw. 122 kann konisch oder flach abgebildet sein, wie man in den Fig. 2 und 3 sieht. Der Scherkopf 106, 106', 106'' kann

sowohl eine glatte als auch eine strukturierte Oberfläche aufweisen, wobei sich als Oberflächenstruktur eine schneckenstegartige Ausbildung anbietet, um das gefällte Polymerpulver sicher aus dem Spalt 120, 122 herauszutransportieren.

Die auf etwa 130°C vorgekühlte Lösung kühlt bei diesem zweistufigen Verfahren beim Austritt aus dem Rohr 104 und Eintritt in den Fällkessel 105 schlagartig auf die eingestellte Fälltemperatur ab, die für die Fällungskristallisation der polypropylenreichen Lösung mit dem Lösungsmittel Testbenzin zwischen etwa 78°C und 86°C liegt.

Die mit der Lösung in den Fällkessel 100 eingetragene zusätzliche Wärme wird mittels Brüdenverdampfung über den zweiten Wärmetauscher 116 aus dem System abgeführt, wodurch sichergestellt wird, daß in dem Fällkessel 100 stets die vorgegebene konstante Temperatur für die Fällkristallisation des gewünschten Polymertyps mit ausreichender Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ auch im großtechnischen Maßstab eingehalten wird. Diese Genauigkeit wird dabei dadurch erreicht, daß zur Temperaturregelung als Führungsgröße der Kesseldruck verwendet wird, der in diesem System im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeitstemperatur steht.

Bei Temperaturen, die unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Normaldruck liegen, wird deshalb zur Siedekühlung der entsprechende Unterdruck mit Hilfe von Vakuumpumpen erzeugt.

Wenn in dem Zuführrohr 104 ein ausreichend großer Überdruck im Verhältnis zu dem Druck der Suspension in dem Fällkessel 100 erzeugt werden kann, kann die erfindungsgemäße Scheidung auch durch eine entsprechend gestaltete Düse (nicht gezeigt) am Ende des Rohres 104 erzeugt werden, so daß die Lösung beim Eintritt in den Fällkessel 100 die gewünschte Schergeschwindigkeit besitzt. Der in der Zeichnung dargestellte Scherkopf 106 kann dann weggelassen werden.

In Fig. 1 ist noch ein Suspensionsablauf 118 dargestellt, über den die Suspension mit dem ausgefällten Polymertyp für die Fest-Flüssig-Trennung abgezogen werden kann.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des Fällkessels zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei entsprechende Komponenten mit den gleichen Bezugszeichen

bezeichnet sind. Grundsätzlich ist der Fällkessel ähnlich wie in Fig. 1 aufgebaut, wobei der Lösungszuführung über das Rohr 104 noch eine Mischdüse 130 und eine Fest-Flüssig-Trennstufe 132 vorgeschaltet sind. Bei dieser Ausführungsvariante wird ein Teil der Suspension in dem Fällkessel 100 über eine Naßmühle 134 und eine Pumpe 136 der Mischdüse 130
5 zugeführt und mit einer etwa gleich großen Menge der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung durchmischt. Der Vorteil dieser weiteren Ausführungsform wird anhand des folgenden Beispiels deutlich werden.

Im Wärmetauscher 114 wird eine polypropylenreiche Lösung zugeführt, die dort auf beispielsweise 114°C abgekühlt und an die Mischdüse 130 weitergeleitet wird. Eine gleich große Suspensionsmenge aus dem Fällkessel 100, die eine Temperatur von etwa 78°C hat, wird ebenfalls zur Mischdüse 130 geführt, so daß sich in der Mischdüse eine Mischtemperatur von ca. 96°C einstellt. Als Lösungsmittel wird Testbenzin verwendet. Da, wie oben erläutert, bei Verwendung von Testbenzin als Lösungsmittel HDPE im Temperaturbereich von 95 bis 100°C ausfällt und die Mischdüse 130 (die auch als Dispergator ausgebildet sein kann) eine
15 Scherwirkung erzeugt, fällt das restliche HDPE in der PP-reichen Lösung in der Mischdüse 130 unter Scherung aus und kann über die Fest-Flüssig-Trennstufe 132 aus der PP-reichen Lösung herausgetrennt werden, bevor diese zur Fällung in den Fällkessel 100 dosiert wird.

Diese Maßnahme hat mehrere Vorteile. Zunächst kann der Temperaturunterschied zwischen der Suspension in dem Fällkessel 100 und der über den Wärmetauscher 114 zugeführten Lösung ausgenutzt werden, um in einer Vorstufe, nämlich in der Mischdüse 130, Rest-HDPE aus der Lösung zu trennen, und zusätzlich erleichtert die dabei entstehende nochmalige Vor-Kühlung der Lösung, bevor diese in den Fällkessel 100 gelangt, das Konstanthalten der Temperatur in dem Fällkessel 100, weil weniger große Temperaturunterschiede ausgeglichen werden müssen.

25 In dem Fällkessel 100 selbst wird über den zweiten Wärmetauscher 116 mittels Brüdenverdampfung die Temperatur dann leicht bis auf eine Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant auf der unteren Fälltemperatur von 78°C für PP gehalten. Die Überschußwärme kann über das Kondensatorkühlwasser abgekühlt werden.

Bei dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel kann im Fällkessel 100 die gewünschte Scherung mit Hilfe von MIG-Rührerarmen 138 eingestellt werden. Die in dem Fällkessel 100 erzeugte Suspension wird entweder über die Naßmühle 134 und die Pumpe 136 zur Mischdüse 130 zurückgeführt, oder über den Suspensionsablauf 140 einer Fest-Flüssig-Trennstufe
5 zugeführt werden.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und den Figuren offenbarten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in den verschiedenen Ausgestaltungen von Bedeutung sein.

5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen von Kunststoffgemischen, mit einer polyolefinen Kunststofffraktion oder einer Kunststoffmischung als Ausgangsstoff, bei dem der Ausgangsstoff mit einem Lösungsmittel in Verbindung gebracht und die Temperatur des Lösungsmittel-Kunststoffgemisches so eingestellt wird, daß sich eine Lösung mit wenigstens einem gelösten Polymertyp bildet, wobei der gelöste Polymertyp aus der Lösung unter Scherung ausgefällt wird, um den Polymertyp von anderen Bestandteilen der Lösung zu trennen. Die Erfindung eignet sich besonders zur Aufbereitung von Mischkunststoffen und Kunststoffabfällen.

Abb. 1

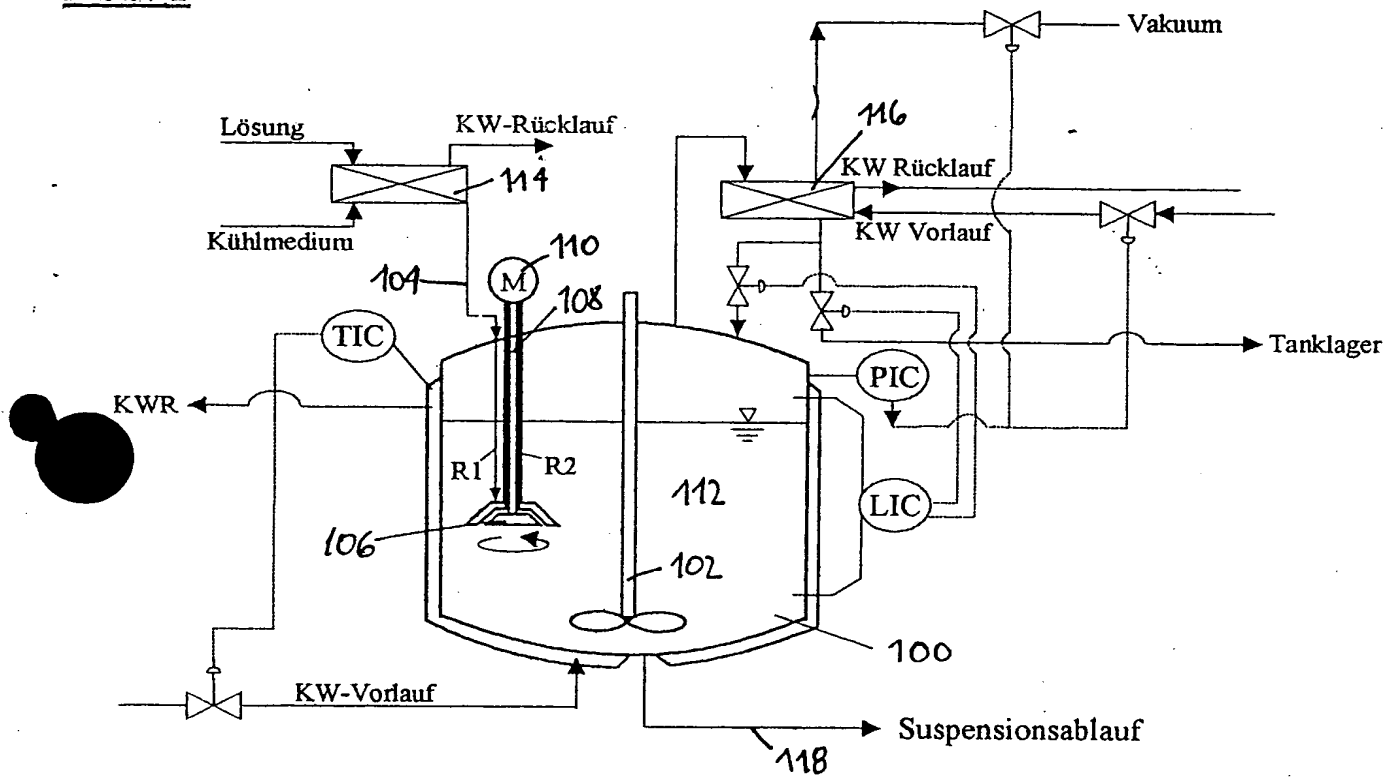


Abb. 2

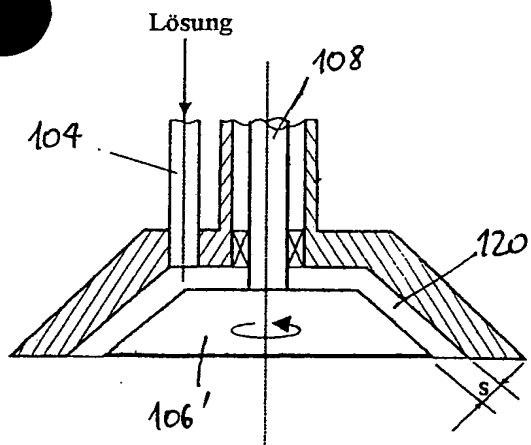


Abb. 3

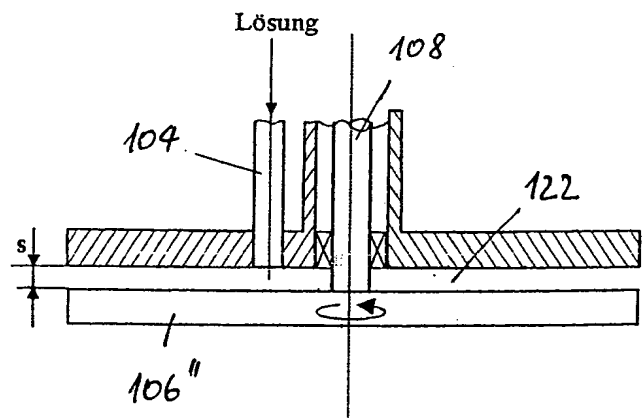
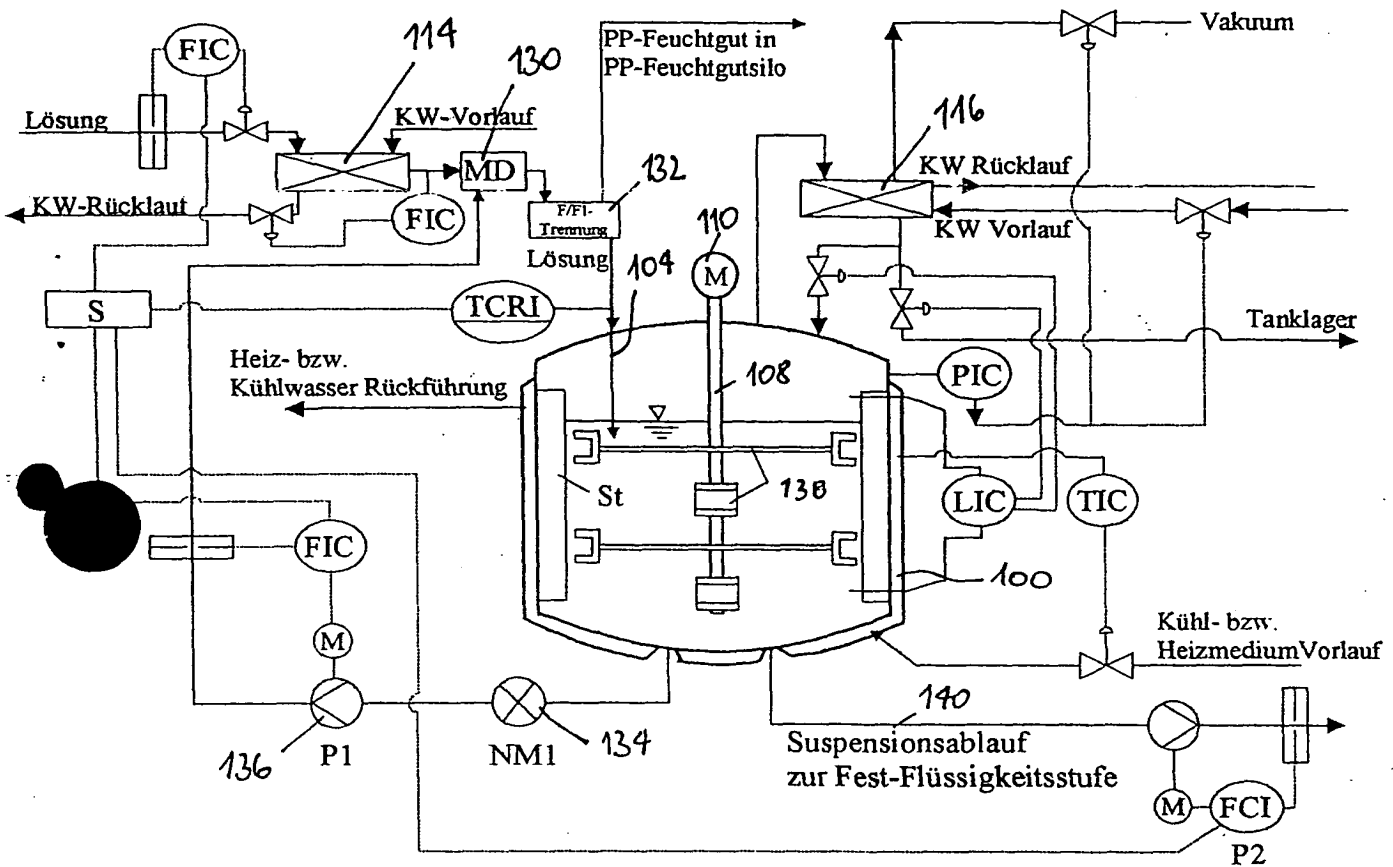


Abb. 4



- | | | |
|-----|---|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| MD | = | Mischdüse für Suspensionsumpumpmenge mit vorgekühlter Lösung zur Scherkristallisation |
| 116 | = | Brüdenkondensator mit druckgeführter Kühlwassermengenregelung mit Anschluß an Vakuumsystem |
| M | = | Rührerantrieb |
| MIG | = | Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer |
| St | = | Strömungsbrecher |
| S | = | Steuereinheit |
| NM1 | = | Naßmühlen bzw. Dispergatoren |
| P1 | = | Pumpe |
| P2 | = | Drehzahlgeregelte Suspensionspumpe |

Abb. 5

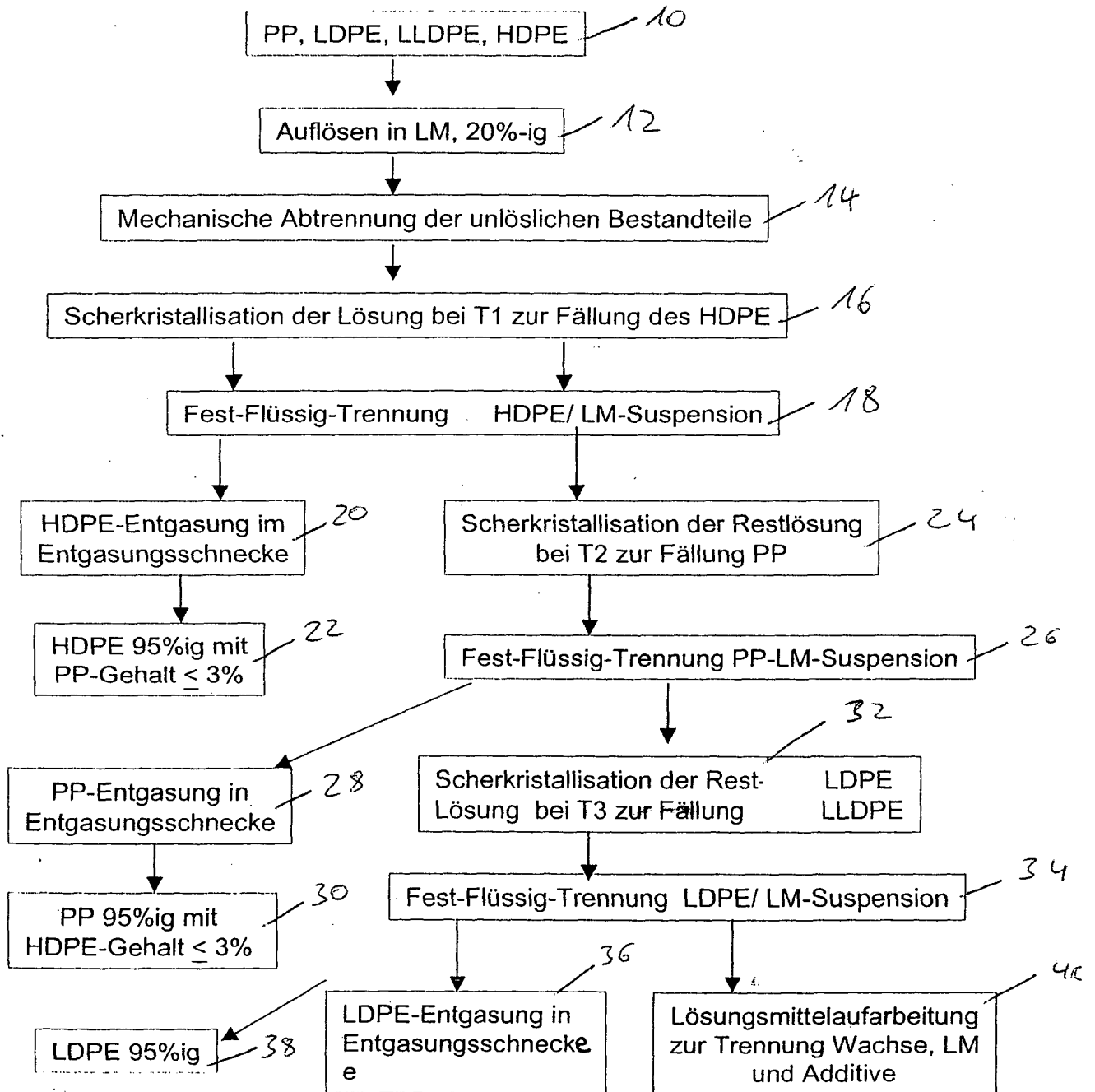


Abb. 6

